

**SUBSTRATE HAVING HIGH THERMAL CONDUCTIVITY**

**Publication number:** JP4092869

**Publication date:** 1992-03-25

**Inventor:** ISHII TOSHIO; HARA HISAO; OGATA YASUNOBU

**Applicant:** HITACHI METALS LTD

**Classification:**

**- international:** *C04B35/581; C04B35/58; C04B41/87; C04B41/90; H01L23/08; H05K1/03; C04B35/581; C04B35/58; C04B41/87; C04B41/89; H01L23/02; H05K1/03; (IPC1-7): C04B35/58; C04B41/87; C04B41/90; H01L23/08; H05K1/03*

**- European:**

**Application number:** JP19900205455 19900802

**Priority number(s):** JP19900205455 19900802

**Report a data error here**

**Abstract of JP4092869**

**PURPOSE:**To obtain a highly heat-conductive substrate having strong peeling resistance and high reliability and having an oxide layer by forming an alumina based oxide layer on the surface of matrix consisting of an aluminum nitride sintered compact and forming unevenness on the interface of the matrix surface and the layer. **CONSTITUTION:**The aimed highly heat-conductive substrate having an alumina based oxide layer formed on the surface of matrix consisting of an aluminum nitride sintered compact and having 0.05-1.0μm thickness and forming  $\geq 0.05\mu\text{m}$  unevenness in the interface of the alumina based oxide layer and aluminum nitride. The above-mentioned alumina based oxide layer is preferably mainly formed of  $\leq$  oxide having 0.2μm grain diameter. When striped projection having 0.02-0.5μm thickness is formed on the surface of matrix consisting aluminum nitride sintered compact, a metallizing layer having preferable characteristics can be applied.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-92869

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成4年(1992)3月25日

C 04 B 35/58  
 41/87  
 41/90  
 H 01 L 23/08  
 H 05 K 1/03

1 0 4 Y  
 M  
 C  
 D  
 B

8821-4G  
 8821-4G  
 8821-4G  
 7220-4M  
 7011-4E

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑭発明の名称 高熱伝導性基板

⑰特 願 平2-205455

⑱出 願 平2(1990)8月2日

⑲発明者 石 井 敏 夫 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料  
 研究所内  
 ⑲発明者 原 久 雄 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料  
 研究所内  
 ⑲発明者 緒 方 安 伸 島根県安来市安来町2107番地の2 日立金属株式会社安来  
 工場内  
 ⑲出 願 人 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

## 明 細 書

1. 発明の名称 高熱伝導性基板

2. 特許請求の範囲

(1)窒化アルミニウム焼結体からなる母材表面に形成された厚さ0.05~1.0 $\mu$ mのアルミナ系酸化物層を有し、アルミナ系酸化物層と窒化アルミニウムとの界面が0.05 $\mu$ m以上の凹凸を形成していることを特徴とする高熱伝導性基板。

(2)請求項1に記載の高熱伝導基板において、前記アルミナ系酸化物層が主に0.2 $\mu$ m以下の粒径からなることを特徴とする高熱伝導性基板。

(3)窒化アルミニウム焼結体からなる母材表面に形成された厚さ0.05~1.0 $\mu$ mのアルミナ系酸化物層を有し、前記アルミナ系酸化物層の表面に0.02~0.5 $\mu$ mの縞状突起物が形成されていることを特徴とする高熱伝導性基板。

(4)請求項1乃至3に記載の高熱伝導性基板において、前記アルミナ系酸化物層の上に少なくとも1層以上のメタライズ層を施したことを特徴とする高熱伝導性基板。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、窒化アルミニウム焼結体を用いた高熱伝導性基板に関する。

[従来の技術]

従来から、電子機器等における半導体素子を含む電子素子搭載用のセラミックス基板としては、化学的に安定で信頼性が高いアルミナ基板が広く使用されている。しかし、近年、アルミナより著しく高い熱伝導率を有し優れた放熱特性をもつ窒化アルミニウムが、半導体部品の基板材料として注目され使用されつつある。

そのような材料の一つとして、出願人は、ディスプレイシウム(Dy)酸化物を含む窒化アルミニウム焼結体の表面にアルミナ系酸化物層を形成し、さらにその上に、Ti, Cr, Mo, W等からなるメタライズ層を介して、Ni又はCuからなるメッキ層を形成した基板材料を提案した(PCT/JP87/00607号(国際公開番号W088/01259号)参照)。

[発明が解決しようとする課題]

上記出願人が提案した材料におけるアルミナ系酸化物層は、窒化アルミニウム焼結体を大気中で熱処理することにより形成しているが、この場合、アルミナ系酸化物層を比較的厚く形成したときは、メタライズ層を含む積層部分が剥離することがあった。その理由は明らかではないが、焼結体母材とその表面に形成されたアルミナ系酸化物との熱膨張差によって界面に応力がかかり剥離するものと考えられる。また一方、アルミナ系酸化物層を $1\mu\text{m}$ 以下の薄層にした場合にも剥離を生ずることがあるが、これは、窒化アルミニウム焼結体とアルミナ系酸化物層の界面強度あるいはアルミナ系酸化物層自体の強度が十分ではないためと考えられる。そのため、メタライズ層を含む積層部分が剥離することのないように、アルミナ系酸化物層を改善し、信頼性を向上する必要がある。

一方、窒化アルミニウム基板に銅を主体とする金属を直接接合して熱伝導率を高めた半導体用回路基板を製造する方法に関するものではあるが、窒化アルミニウムの表面に酸化膜を形成し接合性

ミニウム焼結体からなる母材表面に厚さ $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ のアルミナ系酸化物層を形成し、このアルミナ系酸化物層と窒化アルミニウムとの界面が $0.05\mu\text{m}$ 以上の凹凸を形成しているような高熱伝導性基板としたことを特徴とするものである。

本発明において、アルミナ系酸化物層は、主に $0.2\mu\text{m}$ 以下の粒径からなるようにすることが好ましい。また、窒化アルミニウム焼結体からなる母材表面に形成されたアルミナ系酸化物層の表面に $0.02\sim 0.5\mu\text{m}$ の線状突起物が形成されている場合には、より好ましい特性のメタライズ層を施すことができる。

また、本発明による高熱伝導性基板は、例えば平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の窒化アルミニウム粉末と平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以下のD $\gamma$ 酸化物粉末とを混合し成形後焼結したもの、あるいは加水分散法によりAlN粒子の表面にD $\gamma$ の酸化物粉末を均一に付着させた複合粉末を生成し、成形後焼結したものが好ましい。

次に、このようにして得られる窒化アルミニウ

を向上するために、雰囲気ガス中の水蒸気分圧を $3.5\times 10^{-3}\text{atm}$ 未満に制御して加熱処理することを特徴とする方法が知られている(特公平1-208375号公報参照)。しかし、本発明者らが追試実験した結果、この方法における窒化アルミニウムの酸化処理は、約 $1300^{\circ}\text{C}$ の高温で行われているために、アルミナ系酸化物層の生成速度が速すぎ、そのために生成する酸化物が十分に緻密にならないという問題点を内在していることがわかった。また、 $1300^{\circ}\text{C}$ で行った場合には酸化物層が厚くなり過ぎて、窒化アルミニウムと酸化物層の界面にかかる応力が大きくなり、積層部分が剥離しやすく信頼性が低下することがわかった。

本発明の目的は、窒化アルミニウム焼結体からなる高熱伝導性基板において、Ti、Mo等のメタライズ層を強固に接着し、剥離に強く信頼性の高い酸化物層を有する高熱伝導性基板を提供することにある。

#### [課題を解決するための手段]

上記目的を達成するために本発明は、窒化アル

ム焼結体に酸化処理を施す場合について述べる。

上記窒化アルミニウム焼結体の表面にアルミナ系酸化物層を形成するためには、水蒸気圧が $1.0\times 10^{-3}\text{atm}$ 以下の雰囲気中で、 $1050\sim 1150^{\circ}\text{C}$ で $0.1\sim 5$ 時間加熱処理する。それによって、主として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からなり、緻密で窒化アルミニウム母材との界面強度の高いアルミナ系酸化物層が得られる。

上記酸化処理条件において、水蒸気分圧を $1.0\times 10^{-3}\text{atm}$ よりも大きくすると、酸化物層の結晶は $0.2\mu\text{m}$ 以上の粗大な柱状となり、密度も低くなるので、焼結体母材と酸化物層の界面強度及び酸化物層自体の強度が弱くなる。また表面が平滑になるので、酸化物層の上に形成するメタライズ層との接着面積が小さくなる。従ってメタライズ層が剥離しやすくなる。さらにまた、水蒸気分圧を $1.0\times 10^{-3}\text{atm}$ よりも大きくすると層厚が大きくなり過ぎて、焼結体母材と酸化物層の界面の応力が過大となり、剥離に対する信頼性が低下する。水蒸気圧のより好ましい範囲は $4.0$

$\times 10^{-3}$  atm以下、酸化物層の結晶粒は0.15  $\mu$ m以下である。この範囲内で最適な密着強度が得られる。

熱処理温度を1050℃よりも低くすると、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とする酸化物層が形成されないか、形成されたとしても結晶化が不十分となり、酸化物層自体の強度あるいは焼結体母材と酸化物層の界面強度が不十分となる。一方、1150℃よりも高くすると、得られる酸化物層が十分に緻密にならず内部に小孔が生じた実用的な熱処理パターンを用いた場合に過大な厚みを有するものとなる。なお、より好ましい熱処理温度は1075～1125℃である。

また、処理時間を0.1時間よりも短くすると、やはり酸化物層の十分な厚さが得られず、メタライジングが困難となる。一方、5時間より長くすると酸化物層が厚くなりすぎる。好ましい処理時間は0.5～2時間である。

以上の条件で得られる酸化物層の厚さは0.05～1.0  $\mu$ mであり、表面は0.02～0.5  $\mu$ m

する。この第3の層は、イオンプレーティング法、スパッタリング法等の物理的蒸着法、あるいは化学的メッキ法により形成することができる。

なお、第3の層の上の最上層には、セラミックス基板上に半導体を含む電子素子を接合するのに用いられるはんだ又はろう材との濡れ性を良好ならしめるために、AuあるいはAgからなる層を形成するのが好ましい。

また、アルミナ系酸化物層の上に第2の層としてメタライズ層を形成する代わりに、非晶質ガラス層または部分的に結晶化したガラス層もしくは結晶化した無機質ガラス層を形成してもよい。

このようにして得られたセラミックス基板は、積層膜において大きな接着強度を有するとともに高い気密性と平滑性を有するために、LSIや超LSI等の半導体装置のパッケージあるいは封止用基板として好ましい。

上記説明においては、本発明の高熱伝導性基板をDy含有窒化アルミニウム焼結体を用いた場合を例としたが、本発明はこれに限らず焼結助剤と

凹凸の縞状模様を有する。酸化物層の厚さが1.0  $\mu$ mよりも大きいと、酸化物層と焼結体母材との界面強度が弱くなる。

本発明高熱伝導性基板を用いて半導体装置を構成する場合には、上記アルミナ系酸化物からなる第1層を形成した後、その上にTi, Cr, Mo, W, 及びMnからなる群から選択した1種又は2種以上からなる第2の層と、Ni, Cu, Au, Pt, 及びAgから選択した1種又は2種以上からなる第3の層とを積層するなど、通常は、メタライジングして使用されることが多い。

この場合、第2の層はアルミナ系酸化物からなる第1の層とAu等の金属からなる第3の層との密着強度を向上させるための接合層としての役割を担うものである。この第2の層はイオンプレーティング法、スパッタリング法等の物理的蒸着法により形成することができる。

また、第3の層は、はんだ又はろう材による窒化アルミニウムあるいは第2の層への侵食を防止するとともに、はんだ又はろう材の濡れ性を保証

してY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の希土類酸化物やアルカリ土類酸化物等を含有させた窒化アルミニウムに対しても適用できることは勿論である。

#### [実施例]

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

#### (実施例1)

平均粒子径0.5  $\mu$ mの市販の窒化アルミニウム粉末(酸素含有量2.1wt%)97wt%と、平均粒子径0.2  $\mu$ mのDy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末3wt%を配合し、エチルアルコール500ccを入れたプラスチック製ボールミル容器中でプラスチックボールを用いて24時間混合した。混合後スプレードライ法により造粒・乾燥し、金型内で1.0 kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて成形した。次いで、1気圧のN<sub>2</sub>ガス中で1750～1900℃の温度で1時間焼結した後、10mm×10mm×2mmに加工して窒化アルミニウム焼結体を得た。

この焼結体に対して、雰囲気の水蒸気分圧、処理温度を変え1時間保持し、アルミナ系酸化膜の

形成をおこなった。

次に、第1図(a)及び(b) (ここで図(b)は図(a)のII-II線に沿う断面図である) に示すように、アルミナ系酸化物層2を形成した焼結体1の表面の8mm×8mmの部分上に、イオンプレーティング法により第2の層として5000ÅのTiの層を形成し、その上に第3の層として10000ÅのNi層を形成した。さらにその上に電界メッキにより、第4層として2μmのNi層、第5の層として0.3μmのAu層を形成した。これによって、Ti-Ni-Ni-Auのメタライズ層3を有する試料5を得た。

この焼結体とメタライズ層との密着性を評価するために、第2図に示すように、試料5の上面にスコッチメンディングテープ(商品名)40を張り付けた後、テープ40の端を、実線で示すように試料の上面に対して垂直な方向に引っ張って剥がした。それによってメタライズ層3の剥離の発生率を測定した。

この結果を第3図に示す。また、第3図中の各

面及び断面における結晶構造の電子顕微鏡写真を第4図に、試料(ロ)における結晶構造の電子顕微鏡写真を第5図に示す。

第4図と第5図を比較すると、剥離が発生し易かった試料(ロ)の方が、窒化アルミニウム焼結体上に生成したアルミナ系酸化物層に0.2μmを超える大きさの粗大な粒径が見られ、これが焼結体とアルミナ系酸化物の界面からメタライズ層が剥離する原因と考えられる。一方、試料(イ)では粒径が0.2μm以下と粒径が小であるため剥離が生じないものと考えられる。

#### (実施例2)

実施例1と同様に、窒化アルミニウム粉末97wt%とDy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末3wt%を混合した後、成形、焼結し、さらに10mm×10mm×2mmに加工して、窒化アルミニウム焼結体を得た。この焼結体に対して、実施例1と同様に雰囲気の水蒸気分圧、処理温度を変え、酸化膜の形成をおこなった。

この焼結体とメタライズ層との密着性をさらに詳しく評価するために、この基板上面全部とそれ

曲線A、B、C、D、Eに対する酸化膜作成時の水蒸気分圧と、それら各水蒸気分圧に対応する露点を第1表に示す。露点は第3図中の各測定点にも付記した。なお、剥離が起こる場合は全て窒化アルミニウムとアルミナ系酸化物の界面であった。

第1表

曲線	水蒸気分圧(atm)	露点(℃)
A	$1.7 \times 10^{-3}$	+15
B	$1.2 \times 10^{-3}$	+10
C	$6.1 \times 10^{-3}$	±0
D	$3.2 \times 10^{-3}$	-7.5
E	$1.6 \times 10^{-3}$	-15

第3図より、水蒸気分圧を $1.0 \times 10^{-3}$  atm以下とし、処理温度を1050℃～1150℃とするのが好ましいことがわかる。また、酸化膜厚は、1.0μm以下が好ましいことがわかる。

次に、剥離の原因を調べるため、第3図中(イ)及び(ロ)の試料のメタライズ前、すなわち酸化膜形成後の焼結体の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。試料(イ)のアルミナ系酸化物層の表

に続く側面の1mmの部分に、イオンプレーティング法により第2の層として5000ÅのTiの層を形成し、その上に第3の層として10000ÅのNi層を形成した。さらにその上に電界メッキにより、第4の層として2μmのNi層、第5の層として0.3μmのAu層を作成し、試料を得た。

同一条件で作成した試料2個を、お互いの側面のメタライズ部をハンダ(63%Sn-37%Pb)により接合し、第6図に示すように3点曲げ抗折試験を行った。それによって、ハンダで接合した面積のうち、窒化アルミニウムとアルミナ系酸化物の界面で破断した面積の割合を求め、接合部の破断面積率を求めた。なお、荷重Pは最大5kg、支点間距離は8mmとした。図において、5は試料、6は接合部である。

結果を第7図に示す。第7図において破断部の上側の領域aでは、破断は主にAlNとアルミナ系酸化物層との界面で生じた。これに対し、領域bではAlN内部で破断しており、AlNとアルミナ系酸化物層との界面の強度が十分に大きいこ

とがわかった。

第8図と第9図は、それぞれ領域aと領域bにおける代表的な試料(ハ)と(ニ)における断面部の結晶構造をSEM写真で示したものである。第8図ではAlNとアルミナ系酸化物層との界面がほぼ平坦であり、AlNとアルミナ系酸化物層とが明確に区別できることがわかる。一方、第9図ではAlNとアルミナ系酸化物層との間で0.05 $\mu$ m以上の凹凸があり、AlNとアルミナ系酸化物層との間は平坦には形成されていないことがわかる。なお、領域aでは全てのサンプルはAlNとアルミナ系酸化物層との境界がほぼ平坦であり、凹凸は0.05 $\mu$ m未満であった。一方、AlNとアルミナ系酸化物層との界面強度が大きい領域bでは全てのサンプルでAlNとアルミナ系酸化物層との境界部は0.05 $\mu$ m以上の凹凸があった。

このことから、AlNとアルミナ系酸化物層との間に0.05 $\mu$ m以上の凹凸を形成することにより、アルミナ系酸化物層とAlNとの界面強度が大きくなることがわかる。

の速度で引っ張り、メタライズ層の剥れる引っ張り強度P(kg/mm<sup>2</sup>)により測定した。測定結果を第11図にまとめた。●のサンプルは、いずれも引張力5~6kg/mm<sup>2</sup>で主にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層とTi膜との界面で剥れ、○のサンプルでは全て半田層内で剥れた。したがって、○のサンプルではアルミナ系酸化物層との密着強度が半田の強度(通常5.4kg/mm<sup>2</sup>)より秀れており、十分な強度があることがわかった。

第12図と第13図とはそれぞれの代表的なサンプルである第11図中の(ホ)と(ヘ)のサンプルの表面の結晶構造をSEMで観測したものである。第12図では表面全体がほぼ平坦であるのに対し、第13図では縦横に縞状の隆起が発生していることがわかる。アルミナ系酸化物層とTi膜との界面強度が弱い第11図中に●で示したサンプルでは、いずれも第12図と同様の表面状態を示したのに対し、界面強度の強い○のサンプルでは全て第13図と同様の縞状隆起が見られた。隆起の高さは0.02~0.5 $\mu$ mであった。このことより、

#### (実施例3)

実施例1、2と同様に、窒化アルミニウム粉末97wt%とDy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末3wt%を混合した後、成形、焼結し、さらに10mm×10mm×2mmに加工して、窒化アルミニウム焼結体を得た。この焼結体に対して、実施例1および2と同様に、雰囲気の水蒸気分圧、処理温度を変え、酸化膜の形成をおこなった。

この焼結体とメタライズ層との密着性をさらに詳しく評価するために、実施例2に於ける領域b近傍の条件で酸化処理を行った試料を得、その試料上面全部にスパッタ法により第2の層として5000ÅのTiの層を形成し、その上に第3の層として20000ÅのNi層を形成し、更にその上に第4の層として3000ÅのAu層を形成した。この後、フォトレジストと混酸とを用いメタライズ層を2mm角にエッチングした後、第10図に示すように2mm角のコパル製ピンを半田(63%Sn-37%Pb)により接合し、メタライズ層の密着強度を測定した。密着強度はピンを1mm/min

AlN上のアルミナ系酸化物層の表面に0.02~0.5 $\mu$ mの縞状隆起を形成することによりアルミナ系酸化物層と薄膜層との密着強度が高くなることがわかった。

#### [発明の効果]

以上説明した通り、本発明の高熱伝導性基板によれば、窒化アルミニウム焼結体の上に緻密で密着強度が高く、しかも表面に薄膜を形成した時も膜との密着性の高いアルミナ系酸化物層を有しており、大幅な信頼性の向上が達成できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は剥離試験に用いた試料の概略構成図であり、図(a)はその平面図、図(b)は図(a)におけるII-II線に沿う断面図、第2図は剥離試験方法の説明図、第3図は剥離試験の結果を示す図、第4図は本発明の高熱伝導性基板の表面及び断面における結晶構造を示す走査型電子顕微鏡写真、第5図は粒径を過大にして酸化物層を形成した窒化アルミニウム焼結体の結晶構造を示す走査型電子顕微鏡写真、第6図は抗析試験の方法の説明図、

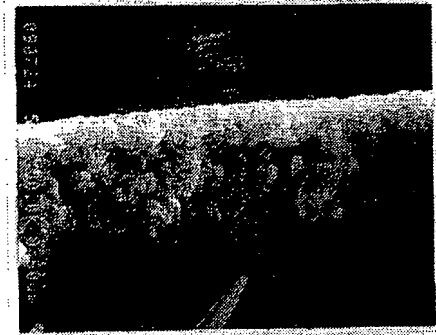
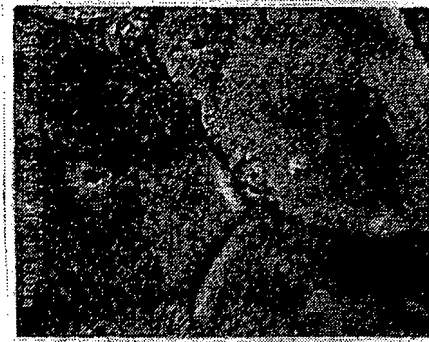
第7図は抗析試験の結果を示す図、第8図は従来例の断面における結晶構造を示す走査型電子顕微鏡写真、第9図は本発明による高熱伝導性基板の断面における結晶構造を示す走査型電子顕微鏡写真、第10図はメタライズ膜の密着強度試験の方法の説明図、第11図は密着強度試験の結果を示す図、第12図及び第13図は比較例及び本発明の高熱伝導性基板の表面の結晶構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

1:窒化アルミニウム焼結体、2:アルミナ系酸化物層、3:メタライズ層、5:試料、6:接合部、40:メンディングテープ、41:引張試験用ピン

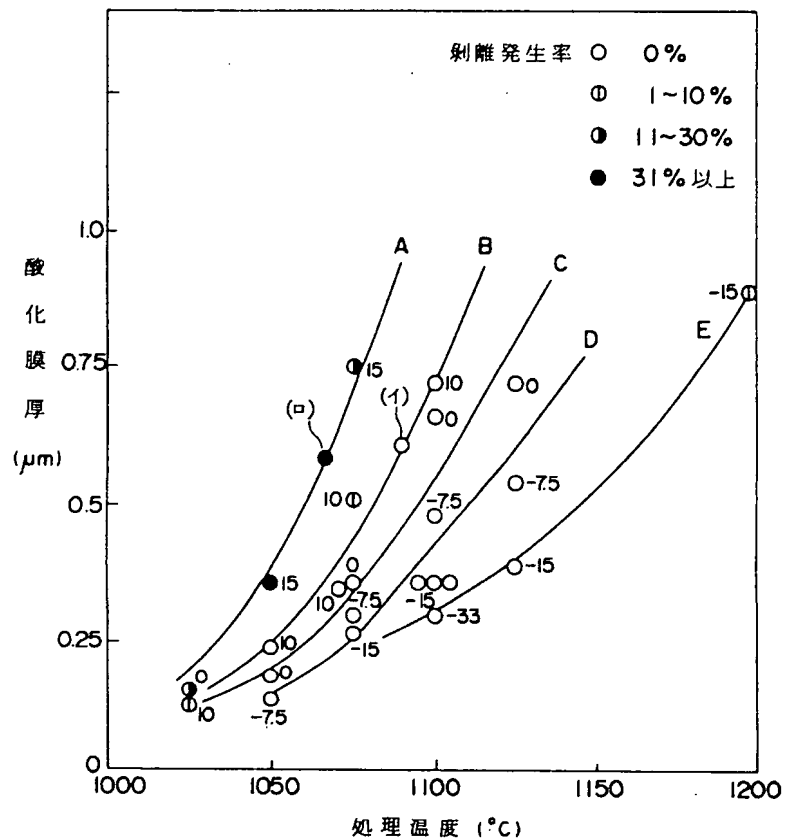
出願人 日立金属株式会社



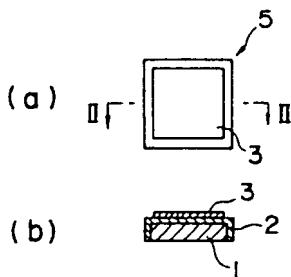
第4図



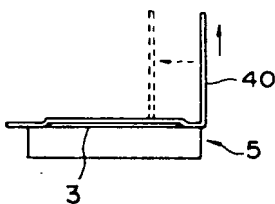
第3図



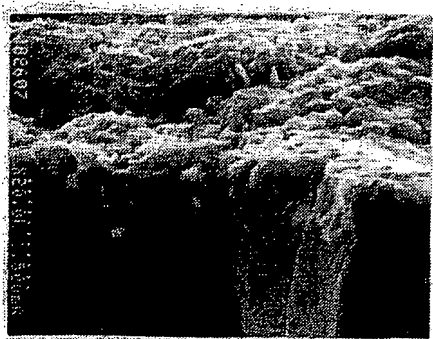
第1図



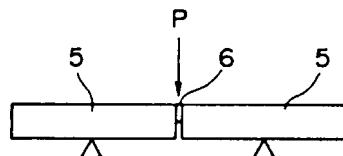
第2図



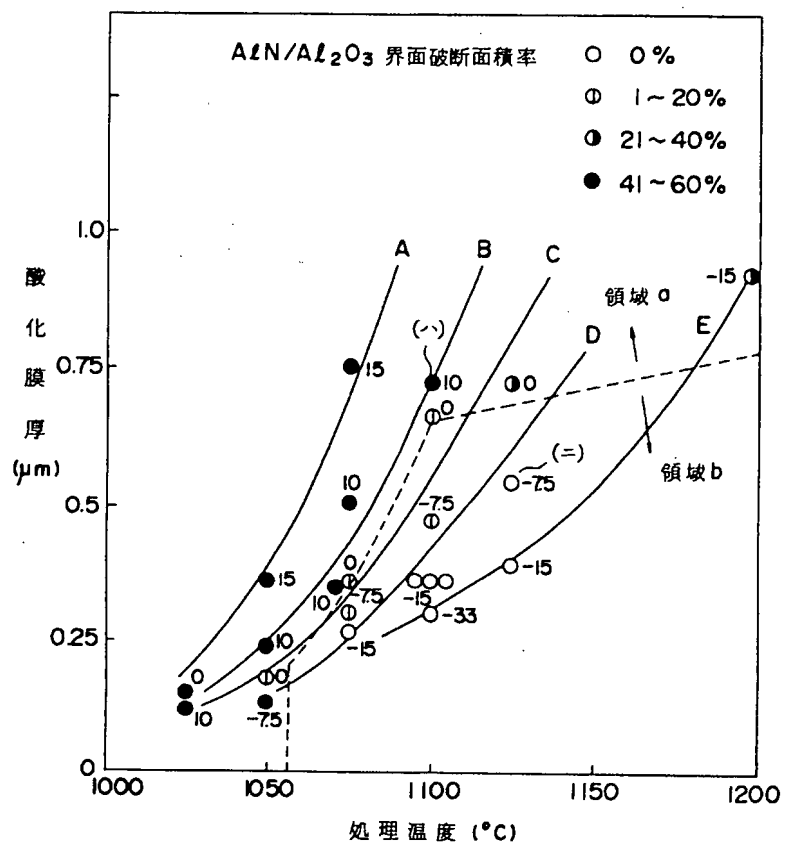
第 5 図



第 6 図



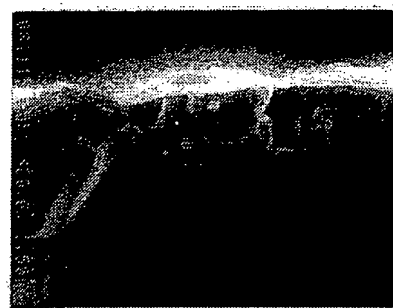
第 7 図



第 8 图



第 9 図

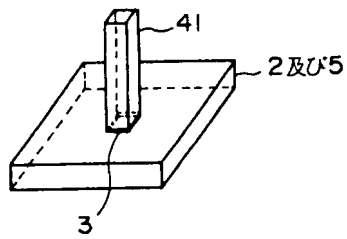




第 1 2 図



第 10 図



第 1 3 図



第 11 図

